

Neue Derivate des 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-ens

Günter Georg Hoffmann und Harald Klein*

Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhruniversität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 31. Mai 1985

Derivate des 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-ens wurden als mögliche Zwischenprodukte für die Synthese von 4,9-disubstituierten 2-Adamantanonen hergestellt.

New Derivatives of 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-ene

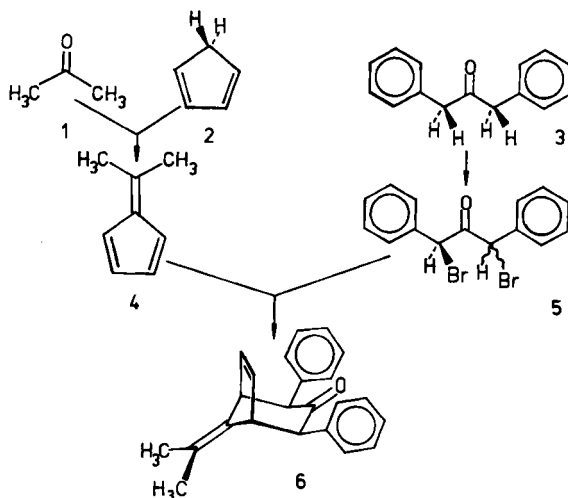
Derivatives of 2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-ene were prepared as possible intermediates for the synthesis of 4,9-disubstituted 2-adamantanones.

Zur Zeit beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe u. a. mit dem Aufbau des Adamantangerüsts aus Cyclohexanderivaten, um einen Weg zu chiralen 2-Adamantanonderivaten als Modellsubstanzen für die Theorie des Circular dichroismus zu finden¹⁾.

Im folgenden werden einige Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-Derivate vorgestellt, die im Laufe der Untersuchungen hergestellt wurden.

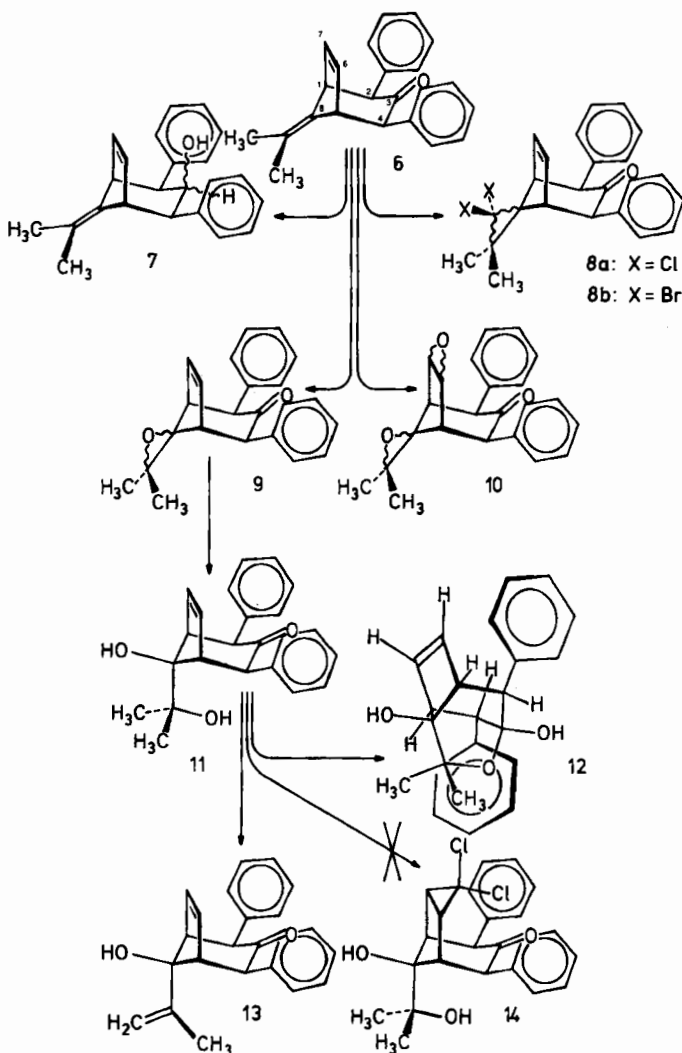
Den Beginn einer Reaktionsfolge, die zu 4,9-Diphenyl-2,6-adamantandionen führen soll, illustriert Schema 1. Aus Aceton (1) und Cyclopentadien (2) wurde

Schema 1



nach *Smith und Gonzales*²⁾ Dimethylfulven **4** hergestellt. Dibromdibenzylketon **5** ist leicht aus Dibenzylketon (**3**) durch doppelte Bromierung in Essigsäure zugänglich. Mit Kupferpulver und Natriumiodid in Acetonitril ist nach *Rawson, Carpenter und Hoffmann*³⁾ aus α,α' -Dibromketonen das entsprechende Allylkation erhältlich, das in der Lage ist, sich an Cyclopentadiene zu addieren. Wir konnten nach dieser Methode aus Dimethylfulven **4** und dem Dibromketon **5** den Bicyclus **6** nahezu quantitativ erhalten. Im Gegensatz zu früher dargestellten Derivaten des Grundkörpers, welche als Isomerengemisch anfallen, wurde das Diphenylderivat als reine bis-äquatoriale Verbindung erhalten.

Schema 2



Aus **6** ist mit *m*-Chlorperbenzoesäure in 97proz. Ausbeute das Epoxid **9** erhältlich. Dieses Epoxid gibt in Aceton mit wäßriger Schwefelsäure ein Reaktionsgemisch, aus dem in schlechter Ausbeute (37%) das vicinale Diol **11** sowie das vermutlich aus diesem durch Wasserabspaltung entstandene Diolefin **13** (19%) erhältlich sind. In Spuren (1%) ist im Reaktionsgemisch auch noch das Bisepoxid **10** enthalten, vermutlich aus dem Epoxid **9**, das als Rohprodukt eingesetzt wurde. Alle Versuche, Diol **11** mit Oxidationsmitteln wie Periodsäure zu dem Diketon **20** zu spalten, scheiterten.

Um zum Adamantandionsystem zu gelangen, wurde eine Erweiterung des Fünfrings mit Dichlorcarben zu **14** angestrebt. Reaktion des Diols **11** in Chloroform mit Natriumhydroxid unter Phasentransferbedingungen liefert jedoch nur das durch intramolekulare Reaktion entstandene Halbacetal **12** neben vielen Nebenprodukten, welche nicht genau identifiziert wurden, aber alle kein Chlor enthalten. Auch bei der Reaktion des Diolefins **6** unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man keine Addition an die disubstituierte Doppelbindung, sondern isoliert, wie erwartet, das Dichlorcarbenaddukt **8a** als einziges Reaktionsprodukt, da stärker substituierte Olefine einer solchen Insertion leichter zugänglich sind. Analog erhält man mit Dibromcarben aus **6** das Dibromcyclopropanderivat **8b**. Die Ausbeuten sind mäßig (**8a** 40%; **8b** 25%), da **6** recht träge reagiert. Weder im Rohprodukt der Dichlorcarben-, noch im Rohprodukt der Dibromcarbenaddition läßt sich außer nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **6** eine weitere Verbindung nachweisen. Auch hier reagiert die disubstituierte Doppelbindung nicht.

Bei dem Versuch, das vermeintliche Dichlorcarbenaddukt **14**, das in Wirklichkeit das Halbacetal **12** ist, mit Natriumcyanoborhydrid zu reduzieren, erhält man wieder quantitativ das offenkettige Isomere **11**.

Konfiguration an C-8 der Verbindung 11: Die Messung der NOE-Differenzspektren unter Bestrahlung der Methylgruppen (128 akkumulierte Spektren) liefert ein eindeutiges Ergebnis: den größten NOE-Effekt (=100%) erfahren die Signale der allylständigen Protonen, die Verstärkung der Signale der benzylständigen Protonen beträgt nur 58% und die der Signale der olefinischen Protonen nur 34%. Wegen der ausgesprochen günstigen Bedingungen im vorliegenden Fall, d. h. sechs Protonen werden gleichzeitig bestrahlt, und sowohl die Wasserstoffatome im Molekül als auch ihre Resonanzsignale im NMR-Spektrum sind weit voneinander entfernt, kann mit Sicherheit die Stellung der Hydroxyisopropylgruppe als axial (*syn*) angegeben werden.

Die Spektren der bisher besprochenen Substanzen sind eindeutig und unkompliziert; lediglich auf das NMR-Spektrum des Halbacetals **12** (Abb. 1) soll genauer eingegangen werden.

Auf den ersten Blick erkennt man aus der Vielzahl der Signale, daß **12** die bei dem Diol **11** noch vorhandene Spiegelebene nicht mehr besitzt. Die olefinischen Protonen treten als doppelte Dubletts bei $\delta = 6.4$ und 5.6 in Erscheinung, was einer recht großen Differenz von 0.8 ppm entspricht. Die größere ihrer beiden Kopplungskonstanten (ca. 6 Hz) entspricht der vicinalen Kopplung, die kleinere (ca. 3 Hz) findet man in den Signalen bei $\delta = 3.2$ (ddd) und 2.85 (Quintett) wieder, womit die allylischen Protonen identifiziert sind. Die Signale der benzyllischen Protonen findet man bei $\delta = 3.8$ (d, $J = 9$ Hz) und 3.55 (d, $J = 2$ Hz). Aus dem Verschwinden der Carbonylbande im IR-Spektrum und dem Auftreten von Etherbanden bei 1090 und 815 cm^{-1} kann man auf eine intramolekulare Halbacetalbildung schlie-

ßen. Dieser Befund wird im NMR-Spektrum durch das Auftreten zweier Singulets bei $\delta = 2.8$ und 2.2 gestützt, welche je einem Hydroxylproton entsprechen. Die starke Trennung der Signale der olefinischen Protonen sowie die Aufspaltung der Phenylresonanzen in ein Multiplett bei $\delta = 7.3$ (8H) und ein doppeltes Dublett bei $\delta = 7.7$ läßt sich am besten mit dem „Umklappen“ eines Phenylringes aus der äquatorialen in die axiale Stellung erklären. Bezeichnet man das benzyliche Kohlenstoffatom an diesem Benzolring als C-2 (Abb. 1), so sind die Resonanzsignale bei $\delta = 3.55$ und 2.85 wegen der kleinen, einem Torsionswinkel von nahe 90° entsprechenden Kopplungskonstante 2-H bzw. 3-H zuzuordnen. Die Signale von 10-H bzw. 6-H findet man dementsprechend bei $\delta = 3.8$ und 3.2 . Das olefinische Signal bei $\delta = 6.4$ sollte dann aufgrund seiner abnorm tiefen Resonanz (die man übrigens auch bei anderen Verbindungen der Serie findet) vom äquatorialen Benzolring entschirmt werden, gehört also zu 5-H. Die Singulets der jetzt nicht mehr äquivalenten Methylgruppen findet man bei $\delta = 1.6$ und 1.4 .

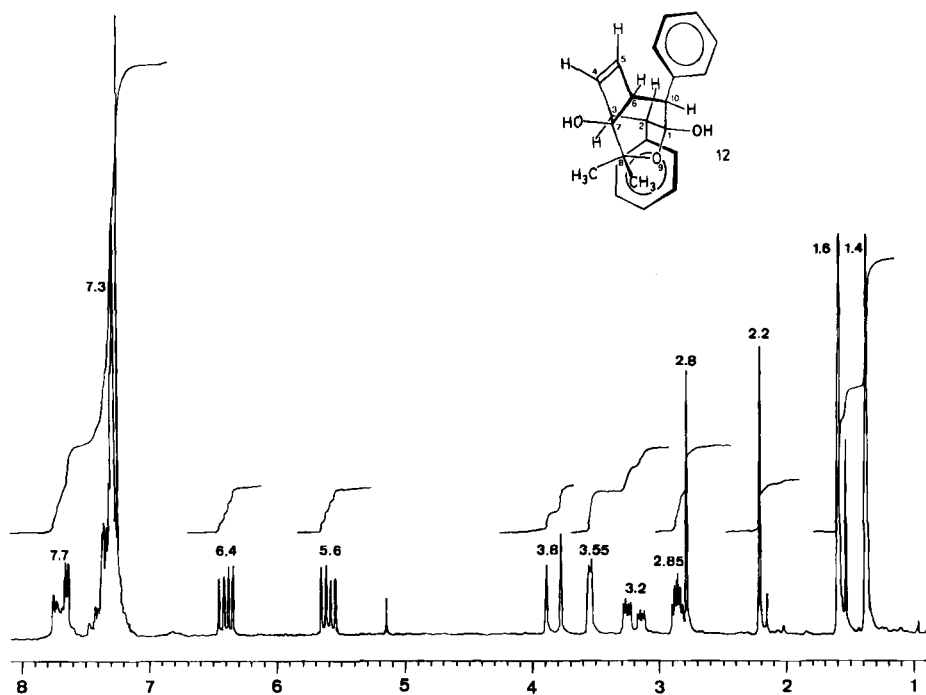
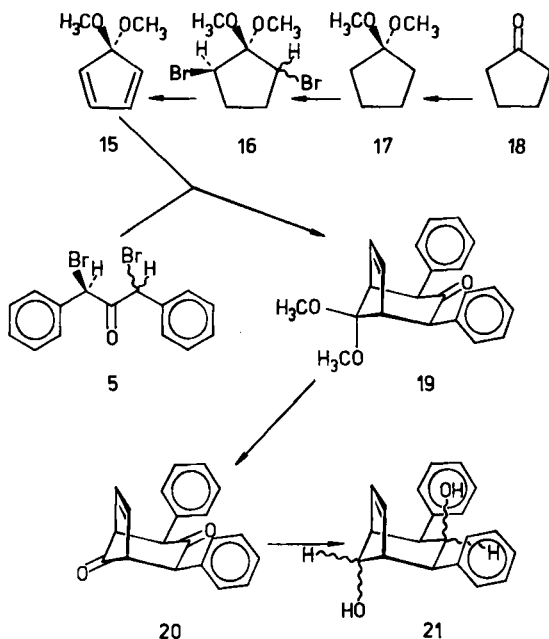


Abb. 1. 80-MHz-NMR-Spektrum des Halbacetals 12

Da sich die exocyclische Dimethylmethylengruppe nicht vom Diolefin **6** abspalten ließ und auch aufgrund der Hoffnung, die Zahl der Syntheseschritte verringern zu können, wurde eine direkte Synthese des Diketons **20** ausgearbeitet (Schema 3). Am angenehmsten wäre eine direkte Addition von Cyclopentadienon an ein Allylkation gewesen, jedoch ist seit langem bekannt, daß dieser Cyclopentadienabkömmling extrem schnell dimerisiert. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bieten die entsprechenden Acetale, die allerdings auch noch recht reaktiv sind. So dimerisiert das Ethylenketal des Cyclopentadienons nach *Allred* und *Anderson*⁴⁾

immer noch 500000 mal schneller als Cyclopentadien. Seltsamerweise verringert sich die Dimerisierungsgeschwindigkeit beim Übergang zu den Dialkoxycyclopentadienen um einen Faktor von ca. 750. Nach Hoffmann und Csomor⁵ dimerisiert 5,5-Diethoxycyclopentadien 700mal und 5,5-Dimethoxycyclopentadien (15) 900mal schneller als Cyclopentadien.

Schema 3



Cyclopentanon (18) wurde mit Orthoameisensäure-trimethylester zu 1,1-Dimethoxycyclopentan (17) umgesetzt⁶. Mit elementarem Brom in absolutem Methanol erhält man daraus ein Gemisch der isomeren 2,5-Dibrom-1,1-dimethoxycyclopentane (16), das sich mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid zu 5,5-Dimethoxycyclopentadien (15) dehydrobromieren läßt. Ein Pentanextrakt der Reaktionsmischung wurde sofort mit α, α' -Dibromdiphenylketon (5), NaI und Kupfer zur Reaktion gebracht und lieferte 7% des gewünschten Produkts 19. Deketalisierung mit wäßriger Schwefelsäure in Aceton führt zum Diketon 20. Sowohl das Ketal 19 als auch das Keton 20 sowie das aus diesem mit Lithiumaluminiumhydrid zugängliche Diol 21 addieren unter den untersuchten Reaktionsbedingungen kein Dichlorcarben an ihre Doppelbindung.

Als Vergleichssubstanz für die Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum des Diols 21 wurde der Alkohol 7 durch Reduktion des Ketons 6 mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether hergestellt (Schema 2).

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Snatzke für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, Herrn Prof. Dr. H. Duddeck für die Messung der ¹³C-NMR-Spektren, Herrn Dr. M. Kaiser

für die 80-MHz-NMR-Spektren und die Messung des NOE-Effektes, Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeitern für die Massenspektren und Frau K. Bartholomäus für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 221 und 223 der Firma Perkin-Elmer, IR-400 der Firma Shimadzu. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 60 MHz, Gerät T-60 der Firma Varian, oder 80 MHz, Gerät WP-80 der Firma Bruker. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Geräte WH-90 und WM-250 der Firma Bruker, 22.64 bzw. 62.90 MHz. — Massenspektren: Geräte CH-5 und CH-7 der Firma Varian MAT.

Die Reinigung der Substanzen erfolgte, falls Destillation oder Kristallisation nicht zum Erfolg führten, in einfachen Fällen durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel der Firma Gebr. Herrmann, Köln, 60 bis 100 μm , bei schwierigeren Reinigungen an Fertigsäulen (Kieselgel 60) der Firma Merck unter einem Druck von 2–5 bar. Die Reinheit der Substanzen wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel 60 (Fertigplatten Merck mit Fluoreszenzindikator 254 nm) geprüft. Die Lokalisierung der Substanzflecke erfolgte nach mindestens zwei der folgenden Methoden: 1) Prüfung unter der UV-Lampe, 2) Adsorption von Ioddampf, 3) Ansprühen mit Chromschwefelsäure und Entwicklung durch Erhitzen auf 150–200°C, 4) Ansprühen mit Cersulfat-Molybdätophosphorsäure und Entwickeln wie unter Punkt 3.

1,3-Dibrom-1,3-diphenyl-2-propanon (5) wurde aus 10.0 g (47.6 mmol) Dibenzylketon (3) nach Ruggli et al.⁷ dargestellt. Nach Rekristallisation aus Tetrachlormethan erhält man 13.7 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 101°C (Lit.⁸) 100–101°C. — IR (CCl_4): 3070, 3040, 1740, 1500, 1460, 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.2$ (s; 2H, CHBr), 7.2 (s; 10H, C_6H_5). — MS (70 eV): $m/z = 370, 368, 366$ (M^+), 289, 287 ($\text{M} - \text{Br}$), 171, 169, 118.

8-Isopropyliden-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (6): 18.0 g (120 mmol) Natriumiodid, 5.5 g (86.5 mmol) Kupferpulver und 5 ml (ca. 50 mmol) 6,6-Dimethylfulven (4) werden in 50 ml absol. (von CaH_2 destilliertem) Acetonitril gerührt. Dazu tropft man unter Argon eine Lösung von 7.0 g (19.0 mmol) Dibromdibenzylketon 5 in 35 ml absol. Acetonitril. Die Temperatur steigt dabei auf 40°C. Man rührt 1 h und gießt dann in eine Mischung von 150 ml konz. Ammoniak, 150 ml Wasser und 75 ml Ether und schüttelt längere Zeit unter Luftzutritt. Die Etherschicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit verd. Ammoniak und dreimal mit 5 ml Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleiben 6.2 g Rückstand. Durch Rekristallisation aus Methanol kann die Substanz weiter gereinigt werden, man erhält 5.7 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 152°C. — IR (KBr): 3090, 3070, 3030, 2980, 2960, 2930, 2920, 2880, 2860, 1715, 1610, 1500, 1460, 1085, 1070, 985, 750, 705 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.8$ (s; 6H, CH_3), 3.6 (m; 2H, 1-, 5-H), 3.75 (d; 2H, 2-, 4-H), 6.3 (q; 2H, CH=CH), 7.2 (m; 10H, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.2$ (q; 2C, CH_3), 49.0 (d; 2C, C-2 und -4), 62.6 (d; 2C, C-1 und -5), 116.7 (s; 1C, C-8), 126.7 (d; 2C), 128.1 (d; 4C), 129.3 (d; 4C), 135.4 (d; 2C, C-6 und -7), 139.3 (s; 2C, C-1'), 142.2 (s; 1C, C=C(CH_3)₂), 207.2 (s; 1C, C-3). — MS (70 eV): $m/z = 314$ (39%, M^+), 299 (2, $\text{M} - \text{CH}_3$), 196 (82), 181 (100), 165 (28), 91 (33, C_7H_7^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$ (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 Gef. C 87.5 H 7.2

3',3'-Dimethyl-2,4-diphenylspiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,2'-oxiran]-3-on (9): 32.1 g Olefin 6 werden in 500 g Toluol gelöst. Unter Rühren gibt man 24.7 g (ca. 85proz.; 122 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 4 Portionen zu. Die Temperatur wird dabei durch Kühlung auf

15–20°C gehalten. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird einmal mit Wasser und viermal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das entstandene Epoxid ist bereits sehr rein und braucht nur für die Analysenprobe aus Benzol umkristallisiert zu werden, man erhält dabei 32.8 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 196–199°C (Subl.). – IR (KBr): 3095, 3075, 3040, 2995, 2965, 2930, 1720, 1610, 1505, 1460, 1385, 1245, 970, 895, 840, 750, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.55$ (s; 6H, CH_3), 2.85 (m; 2H, 1-, 5-H), 3.85 (t; 2H, 2-, 4-H), 6.35 (t; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.2 (m; 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.6$ (q; 2C, CH_3), 50.5 (d; 2C, C-2 und -4 oder C-1 und -5), 59.8 (d; 2C, C-1 und -5 oder C-2 und -4), 62.4 (s; 1C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 80.6 (s; 1C, C-8), 127.1 (d; 2C, C-4'), 128.4 (d; 4C), 129.3 (d; 4C), 134.7 (d; C-6 und C-7), 138.1 (s; 2C, C-1'), 205.6 (s; 1C, C-3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (330.4) Ber. C 83.61 H 6.71 Gef. C 83.8 H 6.5

Saure Hydrolyse des Epoxids 9: 23.5 g (71.1 mmol) **9** werden in einer Mischung aus 50 ml 10proz. Schwefelsäure und 350 ml Aceton gelöst. Man kocht solange unter Rückfluß, bis dünnschichtchromatographisch kein Epoxid mehr feststellbar ist (4 h). Darauf wird die Hälfte des Acetons bei Normaldruck, der Rest im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Die verbleibende wäßrige Phase wird fünfmal mit je 250 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter Hydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 19.5 g Rohprodukt (83%, berechnet als Diol **11**), das sich dünnschichtchromatographisch als ein Gemisch zweier Haupt- und eines Nebenproduktes erweist, welche eng beieinander laufen. Es wird an einer großen Fertigsäule mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) aufgetrennt:

anti-8-Hydroxy-syn-8-(1-hydroxy-1-methylethyl)-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (11): 9.2 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 187–188°C (aus Petrolether/Ethylacetat). – IR (KBr): 3560, 3490, 3090, 3070, 3040, 3005, 2980, 2950, 2920, 2885, 1705, 1610, 1500, 1460, 1330, 1185, 1075, 1025, 755, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s; 6H, CH_3), 1.63 (br s; 8-OH), 2.43 (br s; OH der Seitenkette), 3.01 (m; 2H, 1-, 5-H), 4.83 (d; 2H, 2-, 4-H), 6.15 (t; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.0–7.25 (m; 10H, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/z = 348$ (11%, M^+), 330 (3, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 226 (26), 171 (42), 155 (44), 128 (24), 123 (50), 118 (25), 115 (31), 105 (21), 91 (100, C_7H_7^+), 77 (22, C_6H_5^+), 43 (50), 31 (21).

anti-8-Hydroxy-syn-8-(1-methylethenyl)-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (13): Man erhält 4.5 g **13** (19%) als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.14$ (t; 3H, CH_3), 1.37 (s; 1H, OH), 3.23 (m; 2H, 1-, 5-H), 4.12 (d; 2H, 2-, 4-H), 5.54 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 6.42 (m; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.0–7.5 (m; 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.8$ (q; 1C, CH_3), 55.4 (d; 2C, C-2 und -4), 57.8 (d; 2C, C-1 und -5), 86.6 (s; 1C, C-8), 117.1 (t; 1C, $\text{C}=\text{CH}_2$), 126.9 (m; 2C, C-4'), 128.4 (m; 4C, C-3' und -5'), 129.4 (d; 4C, C-2' und -6'), 134.8 (d; 2C, C-6 und -7), 138.4 (s; 2C, C-1'), 143.2 (s; 1C, $=\text{CH}_2$), 205.3 (s; 1C, C-3). – MS (70 eV): $m/z = 330$ (21%, M^+), 312 (1, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 261 (11), 212 (26), 128 (23), 117 (33), 115 (45), 91 (110, C_7H_7^+), 77 (19, C_6H_5^+), 69 (18), 41 (31), 27 (38).

3',3'-Dimethyl-6,8-diphenylspiro[3-oxatricyclo[3.3.1.0^{2,4}]nonan-9,2'-oxiran]-7-on (10): 250 mg (1%) eines farblosen Öls werden erhalten. – IR (KBr): 3095, 3060, 3035, 2995, 2970, 2935, 2875, 1715, 1605, 1500, 1460, 1390, 1240, 1130, 1090, 930, 895, 865, 845, 740, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (s; 6H, CH_3), 2.69 (br d, $J_1 = 3$, J_2 ca. 1 Hz; 2H, Brückenkopfprotonen), 3.79 (br s, J ca. 1 Hz; 2H, Epoxidprotonen), 4.02 (d, $J = 3$ Hz; 2H, 6-, 8-H), 7.1–7.5 (m; 10H, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/z = 346$ (6%, M^+), 330 (1, $\text{M} - \text{O}$), 228 (23), 219 (43), 170 (34), 141 (34), 131 (31), 119 (54), 115 (79), 91 (100, C_7H_7^+), 77 (22, C_6H_5^+), 43 (26).

2,5-Dibrom-1,1-dimethoxycyclopentan (**16**): Die Lösung von 12.1 g (92.9 mmol) 1,1-Dimethoxycyclopentan (**17**) in 100 g absol. Methanol wird im Eisbad gekühlt. 29.7 g (185.8 mmol) Brom werden langsam zugetropft. Gegen Ende der Zugabe rührt man bei 5°C 30 min, gibt dann 55 g wasserfreies Natriumcarbonat zu und rührt weitere 30 min. Darauf gibt man 200 ml *n*-Pentan zu und gießt in 155 g Eiswasser. Man trennt die Phasen und extrahiert die Pentanphase mit 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man das Pentan bei 10–15°C Badtemp. im Wasserstrahlvak. ab. Das Produkt enthält laut NMR-Spektrum kein Ausgangsmaterial mehr. Man erhält so 17.4 g (65%) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.5 (m; 4H, CH₂), 3.25 (br s; 6H, OCH₃), 4.25 (m; 2H, CHBr).

Versuch der Synthese des Dichlorcyclopropan **14**: 879 mg (2.52 mmol) kristallines Diol **11** werden in ca. 75 ml ethanolhaltigem Chloroform gelöst. Dazu gibt man unter Rühren ca. 10 g (0.25 mol) fein gepulvertes Natriumhydroxid und zwei Spatelspitzen Benzyltriethylammoniumchlorid. Nach einer Induktionszeit von ca. 10 min beginnt die Lösung heftig zu sieden. Man rührt bis zur Abkühlung (3 h), gibt dann 15 g Kieselgel zu und filtriert ab. Das Kieselgel im Filter wird mit 100 ml Methylenchlorid gewaschen und die Waschlösung mit dem Filtrat vereinigt. Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand besteht nach DC-Analyse aus mindestens sechs verschiedenen Substanzen. Er wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat (5:1) zerlegt. Bis auf das Hauptprodukt werden die Produkte nicht genügend rein erhalten, um identifiziert werden zu können. Die Spektren der unreinen Verbindungen geben jedoch ohne Ausnahme keinen Hinweis auf eine Dichlorcarben-Addition.

8,8-Dimethyl-endo-2, syn-10-diphenyl-9-oxatricyclo[4.3.1.0^{3,7}]dec-4-en-1,7-diol (**12**): 426 mg (48%) farblose, kubische Kristalle vom Schmp. 204–205°C (aus Ethylacetat). — IR (KBr): 3510, 3400, 3090, 3070, 3060, 3040, 3030, 3000, 2990, 1600, 1570, 1500, 1090, 830, 815 cm⁻¹. — ¹H-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 1.4 (s; 3H, CH₃), 1.6 (s; 3H, CH₃), 2.2 (s; 1H, OH), 2.8 (s; 1H, OH), 2.85 (quint, *J* = 2 Hz; 1H, 3-H), 3.2 (ddd, *J*₁ = 9, *J*₂ = 4, *J*₃ = 2 Hz; 1H, 6-H), 3.55 (d, *J* = 2 Hz; 1H, 2-H), 3.8 (d, *J* = 9 Hz; 1H, 10-H), 5.6 (dd; 1H, 4-H), 6.4 (dd; 1H, 5-H), 7.3 (m; 8H, Phenyl), 7.7 (dd; 2H, Phenyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.9; 26.7 (q; je 1 C, CH₃), 51.07; 51.37; 51.31; 52.4 (d; je 1 C, allylische und benzyllische C), 83.7 (s; 1 C, C-7), 98.8 (s; 1 C, C-1), 126.5; 126.8 (d; je 1 C, *p*-C Phenyl), 128.3; 128.6; 129.1; 129.8 (d; je 2 C, *o*- und *m*-C Phenyl), 133.5; 138.1 (d; je 1 C, CH=CH), 138.4; 139.9 (s; je 1 C, quartäre C Phenyl). — ¹³C-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 76.3 (s; 1 C, (CH₃)₂C). Dieses Signal ist in CDCl₃ von den Signalen des Lösungsmittels verdeckt. — MS (70 eV): *m/z* = 348 (1%, M⁺), 333 (3, M – CH₃), 330 (3, M – H₂O), 213 (85), 171 (25), 155 (26), 105 (49), 91 (100, C₇H₇⁺), 77 (29, C₆H₅⁺), 59 (51), 43 (52).

C₂₃H₂₄O₂ (332.4) Ber. C 79.28 H 6.94 Gef. C 79.1 H 6.9

2',2'-Dichlor-3',3'-dimethyl-2,4-diphenylspiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,1'-cyclopropan]-3-on (**8a**): 1.406 g (4.47 mmol) Diolefin **6** werden in 150 ml Chloroform (1% Ethanol) gelöst und 919 mg (23.0 mmol) Natriumhydroxid (als Kügelchen von 1 mm Durchmesser) sowie 108 mg (0.56 mmol) Butyltriethylammoniumchlorid zugegeben. Die Mischung wird gerührt und in einem 1-l-Ölbad von 25°C gekühlt, dessen Temp. im Laufe der Reaktion auf 28°C steigt. Nach 16 h wird das Rohprodukt über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt (Laufmittel Methylenchlorid). Die Endreinigung erfolgt über eine Kieselgelfertigsäule mit Petrolether/Ethylacetat (4:1). Man erhält 703 mg (40%) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5 (s; 6H, CH₃), 3.05 (m; 2H, 1-, 5-H), 3.75 (d; 2H, 2-, 4-H), 6.4 (t; 2H, CH=CH), 7.2 (m; 10H, C₆H₅).

C₂₄H₂₂³⁵Cl₂O Ber. 396.1046 Gef. 396.1044

2',2'-Dibrom-3',3'-dimethyl-2,4-diphenylspiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-8,1'-cyclopropan]-3-on (**8b**): 0.213 g (0.68 mmol) Diolefin **6** werden in 25 ml Bromoform gelöst. Dazu gibt man 203 mg (5.07 mmol) Natriumhydroxid-Kügelchen und 25 mg (0.13 mmol) Butyltriethylammoniumchlorid. Reaktion und Aufarbeitung wie bei **8a**. Man erhält 83 mg (25%) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.6 (s; 6H, CH₃), 3.1 (br t; 2H, 1-, 5-H), 3.8 (d; 2H, 2-, 4-H), 6.45 (t; 2H, CH=CH), 7.25 (m; 10H, C₆H₅).

8,8-Dimethoxy-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**19**): Die Lösung von 17.4 g (60.4 mmol) **16** in 20 ml Dimethylsulfoxid wird schnell zu 30 g (0.27 mol) Kalium-*tert*-butylat in 140 ml absol. Dimethylsulfoxid getropft. Die Temp. der Mischung wird dabei mit Aceton/Trockeneis unter 30°C gehalten. Man rührt nach beendetem Zutropfen noch 1 min und extrahiert dann das in 500 ml Eiswasser gegossene Reaktionsgemisch mit 4mal 80 ml Pentan. Die Phasen trennen sich kaum, daher trennt man grob und trocknet mit sehr viel Natriumsulfat. Der trockene Pentanextrakt wird sofort zu 22 g (147 mmol) Natriumiodid und 6.2 g (98 mmol) Kupferpulver in 130 ml absol. Acetonitril gegeben. Dazu tropft man unter Argon 12.2 g (33.1 mmol) α,α'-Dibrombenzylketon (**5**) in 40 ml Acetonitril und rührt noch 18 h bei Raumtemperatur. Danach gießt man die Reaktionsmischung zu einem Gemisch aus 200 ml konz. Ammoniak, 200 ml Wasser und 100 ml Ether. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden einmal mit verd. Ammoniak und dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) in das Dimere des 5,5-Dimethoxycyclopentadiens, Tetraphenylcyclohexandion und gewünschtes Produkt aufgetrennt. Man erhält 790 mg (7.1%) eines farblosen Öls. — IR (CCl₄): 3080, 3060, 3030, 2950, 2900, 2840, 1720, 1600, 1495, 1455, 1315, 920, 900, 825 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.05 (m; 2H, 1-, 5-H), 3.2 (s; 3H, OCH₃), 3.45 (s; 3H, OCH₃), 4.05 (d; 2H, 2-, 4-H), 6.2 (t; 2H, CH=CH), 7.2 (m; 10H, C₆H₅). — MS (70 eV): *m/z* = 334 (5%, M⁺), 303 (2, M - OCH₃), 216 (80), 186 (26), 185 (100), 170 (26), 153 (27), 150 (69), 141 (41), 115 (27), 91 (47), 77 (20).

2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3,8-dion (**20**): Die Lösung von 536 mg (1.61 mmol) Ketal **19** in 50 ml Aceton wird mit 20 ml 10proz. Schwefelsäure versetzt, 3 h unter Rückfluß gekocht und danach der größte Teil des Acetons im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Natriumhydrogensulfat- und Natriumchloridlösung gewaschen, dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Es verbleiben 436 mg (94%) eines farblosen Öls, das außer geringen Spuren des Eduktes keine weiteren Verunreinigungen enthält. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15 (m; 2H, 1-, 5-H), 4.0 (d oder q; 2H, 2-, 4-H), 6.45 (t; 2H, CH=CH), 7.1 (br s; 10H, C₆H₅).

2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3,8-diol (**21**): 700 mg (2.4 mmol) Diketon **20** werden in ca. 100 ml absol. Ether gelöst und 82 mg (2.2 mmol) Lithiumalanat hinzugegeben. Man rührt über Nacht und gibt dann ca. 20 ml gesättigte Magnesiumsulfatlösung zu. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleiben 434 mg (62%) eines dünnschichtchromatographisch einheitlichen Produktes als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (br s; 1H, OH), 2.4 (br d; 1H, H-COH), 2.6 (br s; 1H, OH), 2.7 (br s; 1H, H-COH), 3.65 (dd; 2H, 2-, 4-H), 4.2 (m; 2H, 1-, 5-H), 6.45 (t; 2H, CH=CH), 7.25 (br s; 10H, C₆H₅).

8-Isopropyliden-2,4-diphenylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ol (**7**): 1.087 g (3.46 mmol) Keton **6** werden in 50 ml absol. Ether gelöst und 358 mg (9.5 mmol) Lithiumalanat zugegeben. Man

rührt über Nacht, gibt 20 ml gesättigte Magnesiumsulfatlösung zu und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Phasen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleiben 798 mg (72%) des Produktes als dünnschichtchromatographisch einheitliches, farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6 (br s; 7H, CH₃ und OH), 3.25 (dd; 2H, 2-, 4-H), 3.55 (br s; 2H, 1-, 5-H), 4.3 (br s, mit D₂O t; 1H, 3-H), 6.55 (q; 2H, CH=CH), 7.25 (br s; 10H, C₆H₅).

C₂₃H₂₄O (316.4) Ber. C 87.3 H 7.6 Gef. C 87.5 H 7.7

-
- ¹⁾ G. G. Hoffmann, Dissertation, Univ. Bochum 1983; diese Veröffentlichung ist der Dissertation entnommen.
²⁾ W. B. Smith und C. Gonzales, J. Org. Chem. **28**, 3541 (1963).
³⁾ D. I. Rawson, B. K. Carpenter und H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1786 (1979).
⁴⁾ E. L. Allred und C. Anderson, J. Org. Chem. **32**, 1874 (1967).
⁵⁾ R. W. Hoffmann und J. Csomor, Chem. Ber. **109**, 1577 (1976).
⁶⁾ G. Lamaty, A. Maloval, J.-P. Rogue und P. Geneste, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 4563.
⁷⁾ P. Ruggli, H. Dahn und J. Wegmann, Helv. Chim. Acta **29**, 113 (1946).
⁸⁾ E. Bourcart, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 1368 (1899).

[125/85]